

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P 3 0 0 5 3 P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 1 9 5 9	国際出願日 (日.月.年) 2 9 . 0 3 . 0 0	優先日 (日.月.年) 1 3 . 1 2 . 9 9	
出願人(氏名又は名称) 工 業 技 術 院 長 が 代 表 す る 日 本 国			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年6月14日 (14.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/41925 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 35/02, 31/38, C02F 1/32 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/01959 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中啓一
(22) 国際出願日: 2000年3月29日 (29.03.2000) (TANAKA, Keiichi) [JP/JP]. ボーラ ムハマド シャリク (VOHRA, Muhammad Sharig) [PK/JP]; 〒305-8565
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 飯田敏三 (IIDA, Toshizo); 〒105-0004
(26) 国際公開の言語: 日本語 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).
(30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): US.
特願平 11/353257 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE).
1999年12月13日 (13.12.1999) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 工業技術
院長が代表する日本国 (JAPAN as represented by SEC-
RETARY OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE
AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千
代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRODUCTION OF HIGH FUNCTIONAL PHOTOCATALYSTS

(54) 発明の名称: 高機能性光触媒の製造

(57) Abstract: High functional photocatalysts, the spherical surfaces of which are partially coated with a polymer having anion groups. These photocatalysts exhibit high decomposition efficiency against harmful substances and are prolonged in service life.

(57) 要約:

アニオン基を有するポリマーで、球状光触媒の表面を部分的に被覆した高機能性光触媒が開示されている。この光触媒は、有害物質の分解効率が高く、長時間使用できる高機能な光触媒である。

WO 01/41925 A1



明 細 書

高機能性光触媒の製造

5 技術分野

本発明は、有害有機化合物の分解などに用いられる光触媒、その製造法及びこれを固定化した光触媒に関する。

背景技術

- 10 光触媒により、実用レベルで処理できる排水は限られている。これは、多くの有害物質に対して現在の光触媒の処理効率が十分でないことによる。効率向上の方法として、光触媒への白金の担持や不純物のドーピングがあるがその効果は不十分であり、また後者では安定した結果が得られていない。

- 15 本発明は、有害物質の分解効率が高く、長時間使用できる高機能の光触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

本発明の上記及び他の目的、特徴及び利点は、下記の記載からより明らかになるであろう。

20 発明の開示

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、水中で正電荷を持っている有害物質の多いことが解った。

このような正電荷を有する有害物質を効率よく分解するには、光触媒に有害物質をできるだけ近づければ良いことを見いだして本発

- 25 明を完成するに至った。

すなわち、アニオン基を有するポリマーで、球状光触媒の表面を部分的に被覆することにより、正荷電を持つ有害物質に対して、大きな光触媒機能を示すことを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

- 5 本発明において、球状光触媒の表面をアニオン基を有するポリマーで部分的に被覆するには、アニオン基を有するポリマーを溶剤に溶解させ、濃度を薄くすることにより、溶剤を揮発させて乾燥させたとき、球状光触媒の表面のところどころにポリマーが絡み付いた状態を作り出すことが出来る。
- 10 光触媒の全体をアニオン基を有するポリマーで被覆してしまうと、光と水が同時に触媒の周りに存在する機会が少なくなるため、触媒の一部は、露出していることが必要である。

発明を実施するための最良の形態

- 15 本発明で用いる光触媒は、通常光触媒として用いることができるものでは特に制限はなく、具体的には例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化タングステン等があげられ、好ましくは二酸化チタンである。

- 20 光触媒は、粉末状でも、粉末を固定化したものでも、また、ゾル-ゲル法や蒸着法で調製したフィルム状でも用いることができる。光触媒の形状は特に制限はないが球状、平板状、管状、繊維状などが挙げられる。

- 25 これらの光触媒と、アニオン基を有するポリマーと溶剤とを混合し、攪拌した後、乾燥するか、ガラス板や天然もしくは合成高分子製フィルム等の上に光触媒を固定したものに、アニオン基を有するポリマーを溶解した溶液を塗布し乾燥させる。例えば、セラミクスやプラスチック製フィルム上に光触媒を結合剤で固定したものを用いてもよい。アニオン基を有するポリマーの希釈溶剤としては、こ

れを溶解できる溶媒であれば特に制限はなく、例えばメタノール、エタノール、プロパノールなどが挙げられる。

アニオン基を有するポリマーとしては、ナフィオン（デュポン社商品名）などのポリ（フッ素置換スルホン酸）、フレミオン（旭硝子
5 <株>商品名）などのポリ（含フッ素カルボン酸）、ポリスチレンスル
フオン酸、ポリビニールスルホン酸等があげられるが、光触媒
の分解に対して強い抵抗があるため、ナフィオンが好ましい。

ポリマーは、線状のものが好ましく、水に不溶性で有機溶剤に可
溶性であることが必要であり、分子量は500,000～1,00
10 0,000程度が好ましい。

アニオン基を有するポリマーの使用量は、光触媒粉末1gに対し
て、5重量%溶液の0.05～5mlの割合が好ましく、0.1～0.4mlが
さらに好ましい。また、固定化光触媒に対しては、表面積20cm²当
り、5重量%溶液の0.1～1mlが好ましく、0.1～0.3mlがさらに
15 好ましい。混合および塗布は均一になるように行い、その後、室温
で乾燥する。このようにして部分的な被覆を形成することができる。

本発明においては、アニオン基を有するポリマーで光触媒の表面
が部分的に被覆される。ここで部分的被覆とは、光触媒の触媒能を
阻害することがないように少なくとも光触媒表面の一部が露出す
20 るように、かつ、光触媒表面に存在するポリマーのアニオン基によ
り、当該触媒周辺の正イオンを有する有機物を静電的に十分引き付
けるように、光触媒表面が前記ポリマーで被覆されていることを意
味する。本発明において、光触媒の表面を部分的に被覆するための
アニオン基を有するポリマーの使用量は、分解する有機物の濃度、
25 光触媒の種類などにより異なるが、使用場面に応じて前記範囲内で
適宜設定しうる。

本発明の光触媒は、正イオンを有する有害物質に効果的である。

例えばアミン化合物やイミン、ピリジン化合物およびそれらの塩等にとくに有効である。

本発明の光触媒を用いて、水中に含まれるこれらの化合物を高い効率で分解することができる。分解処理は、処理対象の排水を光触媒と接触させて、紫外光を照射することにより行うことができる。

本発明の光触媒の適用対象は、水中の有害物質のみならず、気体状のアミン類等の有害気体をもその対象とするものである。

照射光源としては、好ましくは 380 nm より短波長の光を含む光源を用い、このようなものとして例えば、低圧又は高圧水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、ブラックライト、太陽光などがあげられる。

本発明の光触媒が何故効率よく正イオンを有する有機物を分解することができるのか、その機構は正確には解っていないが、光触媒の表面上にあるポリマーのアニオン基が、正イオンを有する有機物を光触媒に引きつけ、至近距離で光触媒が放つ水酸基ラジカルが、効率よく正イオンを有する有機物を攻撃できるためであると考えられる。

本発明の実施の形態をまとめると以下のとおりである。

(1) アニオン基を有するポリマーで、光触媒の表面を部分的に被覆した高機能性光触媒。

(2) ポリマーが線状ポリマーである上記 1 記載の高機能性光触媒。

(3) 光触媒が粒径 $0.04 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ の微粉末である上記 1 又は上記 2 に記載された高機能性光触媒。

(4) アニオン基を有するポリマーがポリ(フッ素置換スルホン

酸)(例えばナフィオン)である上記 1 ないし上記 3 のいずれかひとつに記載された高機能性光触媒。

(5) 光触媒が球状である上記 1 ~ 上記 4 のいずれか 1 項に記載された高機能性光触媒。

5 (6) 光触媒が固定化されている上記 1 ないし上記 5 のいずれかひとつに記載された高機能性光触媒。

(7) アニオン基を有する線状ポリマーを溶剤に溶解した溶液に、球状光触媒を添加し、攪拌した後、乾燥させる高機能性光触媒の製造方法。

10 (8) フィルム等の基材上に、例えば接着剤で、光触媒を固定し、アニオン基を有するポリマーを溶解した溶液を塗布し、乾燥させる高機能性光触媒の製造方法。

本発明の光触媒は、効率良く正電荷をもつ有機物を分解することが確認された。また、光触媒自身の効率は、長時間に亘って低下する
15 ることがないことも確認された。

実施例

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

20 実施例 1

5 重量%の市販ナフィオン溶液の 0.2 ml にメタノールを 1 ml 加え、これを 2 g の二酸化チタン粉末(平均粒径 $0.15 \mu\text{m}$)と混合した後、室温で一昼夜乾燥した。このナフィオンを被覆した二酸化チタンの 2 g を、除草剤パラコート(10⁻⁴ mol l⁻¹ (26 ppm)
25 溶液の 500 ml 中に懸濁させた。この懸濁液を液の中央に設置した

6 Wのブラックライトで照射した。最初、光照射なしに、120 分間懸濁液を攪拌することにより、初期濃度の 10%が減少した。この後、光照射を開始して、20 分後に 75%が分解し、90 分で 100%が分解した。比較のために行った、ナフィオンを被覆しない二酸化チタンでは 20 分で 25%、60 分で 55%が分解したのみであった。

実施例 2

二酸化チタン 2 g に対して、ナフィオン溶液が 2 ml である他は、実施例 1 と同様の実験を行った。最初に、光照射を行わずに、120 分間攪拌することにより、初期濃度の 50%が減少した。これは吸着によると思われる。この後、5 分間の照射で、3 %のみが検出された。

実施例 3

バラコートの代わりに、 $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ のエチルアミン (6.9 ppm) について、実施例 1 と同様の実験を行った。5 分間の照射で 55%が分解し、10 分間で 80%が分解した。ナフィオンを被覆しない二酸化チタンでは、5 分間では分解はほとんど起らず、10 分間で 20%が分解したのみであった。

実施例 4

45×45 mm のガラス板上にゾルゲル法で調製した二酸化チタン薄膜に、5 重量%の市販ナフィオン溶液の 0.2 ml を 0.5 ml のメチルアルコールで希釈して、均一に塗布した後に、室温で 24 時間乾燥した。この乾板を 50 (横) × 50 (縦) × 10 (厚さ) mm のバイレックスガラス製のセルに入れ、 $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ のバラコート溶液 15 ml を加えて、500 W の高圧水銀灯で照射した。最初、光照射無しの 90 分間の攪拌で、10%が減少した。次で、光照射を行い、60 分間で

初期濃度の 75% が減少した。

実施例 5

被覆ナフィオン膜の安定性を調べるために、パラコートの変りに脱イオン水を用いて、実施例 1 と同様の実験を行った。光照射なしの 27 時間で、 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ の硫酸イオンと 3 ppm の T O C が検出され、これは 51 時間まで、ほぼ変化がなかった。硫酸イオンは二酸化チタンより、また T O C はナフィオン中の不純物より生じたものと思われる。この後、19 日まで連続して光照射を行い、適当な時間間隔でサンプリングを行った。硫酸イオンは変化なく、T O C はやや減少した。この結果は、この時間内ではナフィオンが安定であることを示している。

実施例 6

繰り返し用いた時の本光触媒の再現性を確認するために、実施例 1 の実験が終了後に、光触媒を回収して、新しいパラコート溶液を加え、同様の条件で光照射を行った。これを 5 回繰り返し、各回で分解効率を測定した結果、光触媒の効率の劣化は見られなかった。

産業上の利用可能性

本発明の光触媒は、効率良く正電荷をもつ有機物を分解する光触媒として好適なものである。

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

請 求 の 範 囲

1. アニオン基を有するポリマーで、光触媒の表面を部分的に被覆した高機能性光触媒。
- 5 2. ポリマーが線状ポリマーである請求項 1 記載の高機能性光触媒。
3. 光触媒が粒径 $0.04 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ の微粉末である請求項 1 又は請求項 2 に記載された高機能性光触媒。
4. アニオン基を有するポリマーがポリ(フッ素置換スルホン酸)
- 10 (例えばナフィオン)である請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかひとつに記載された高機能性光触媒。
5. 光触媒が球状である請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載された高機能性光触媒。
6. 光触媒が基板上に固定化されている請求項 1 ないし請求項 5
- 15 のいずれかひとつに記載された高機能性光触媒。
7. アニオン基を有する線状ポリマーを溶剤に溶解した溶液に、球状光触媒を添加し、攪拌した後、乾燥させる高機能性光触媒の製造方法。
8. フィルム等の基材上に光触媒を固定し、アニオン基を有する
- 20 ポリマーを溶解した溶液を塗布し、乾燥させる高機能性光触媒の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J 35/02, 31/38, C02F 1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J 21/00-38/74, C02F 1/32, 1/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 1-135842, A (Agency of Industrial Science and Technology), 29 May, 1989 (29.05.89), Claims; description, page 1, right column, lines 2 to 7; description, page 2, upper right column, lines 11 to 17; example 1 (Family: none)	1-8
A	JP, 7-163886, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 27 June, 1995 (27.06.95), Claims; description, page 2, Column 1, lines 7 to 9 (Family: none)	1-8
A	JP, 9-225319, A (Agency of Industrial Science and Technology), 02 September, 1997 (02.09.97), Claims; description, page 2, Column 1, lines 32 to 36 (Family: none)	1-8
X	JP, 11-221471, A (Nikon Corporation), 17 August, 1999 (17.08.99), Claims; description, page 3, Column 4, line 41 to page 4, Column 5, line 48; example (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 June, 2000 (19.06.00)	Date of mailing of the international search report 27 June, 2000 (27.06.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 35/02, 31/38, C02F 1/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C02F 1/32, 1/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 1-135842, A(工業技術院長)29.5月.1989(29.05.89), 特許請求の範囲, 明細書第1頁右欄第2-7行, 明細書第2頁右上欄第11-17行, 実施例1(ファミリーなし)	1-8
A	JP, 7-163886, A(三菱重工業株式会社)27.6月.1995(27.06.95), 特許請求の範囲, 明細書第2頁第1欄第7-9行(ファミリーなし)	1-8
A	JP, 9-225319, A(工業技術院長)2.9月.1997(02.09.97), 特許請求の範囲, 明細書第2頁第1欄第32-36行(ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.06.00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

印

4G 9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-221471, A(株式会社ニコン) 17. 8月. 1999(17. 08. 99), 特許請求の範囲, 明細書第3頁第4欄第41行-第4頁第5欄第48行, 実 施例(ファミリーなし)	1-8

明 細 書

高機能性光触媒の製造

5 技術分野

本発明は、有害有機化合物の分解などに用いられる光触媒、その製造法及びこれを固定化した光触媒に関する。

背景技術

- 10 光触媒により、実用レベルで処理できる排水は限られている。これは、多くの有害物質に対して現在の光触媒の処理効率が十分でないことによる。効率向上の方法として、光触媒への白金の担持や不純物のドーピングがあるがその効果は不十分であり、また後者では安定した結果が得られていない。

- 15 本発明は、有害物質の分解効率が高く、長時間使用できる高機能の光触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

本発明の上記及び他の目的、特徴及び利点は、下記の記載からより明らかになるであろう。

20 発明の開示

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、水中で正電荷を持っている有害物質の多いことが解った。

このような正電荷を有する有害物質を効率よく分解するには、光触媒に有害物質をできるだけ近づければ良いことを見いだして本発

- 25 明を完成するに至った。



すなわち、アニオン基を有するポリマーで、球状光触媒の表面を部分的に被覆することにより、正荷電を持つ有害物質に対して、大きな光触媒機能を示すことを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

- 5 本発明において、球状光触媒の表面をアニオン基を有するポリマーで部分的に被覆するには、アニオン基を有するポリマーを溶剤に溶解させ、濃度を薄くすることにより、溶剤を揮発させて乾燥させたとき、球状光触媒の表面のところどころにポリマーが絡み付いた状態を作り出すことが出来る。
- 10 光触媒の全体をアニオン基を有するポリマーで被覆してしまうと、光と水が同時に触媒の周りに存在する機会が少なくなるため、触媒の一部は、露出していることが必要である。

発明を実施するための最良の形態

- 15 本発明で用いる光触媒は、通常光触媒として用いることができるものでは特に制限はなく、具体的には例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化タングステン等があげられ、好ましくは二酸化チタンである。

- 20 光触媒は、粉末状でも、粉末を固定化したものでも、また、ゾル-ゲル法や蒸着法で調製したフィルム状でも用いることができる。光触媒の形状は特に制限はないが球状、平板状、管状、繊維状などが挙げられる。

- 25 これらの光触媒と、アニオン基を有するポリマーと溶剤とを混合し、攪拌した後、乾燥するか、ガラス板や天然もしくは合成高分子製フィルム等の上に光触媒を固定したものに、アニオン基を有するポリマーを溶解した溶液を塗布し乾燥させる。例えば、セラミクスやプラスチック製フィルム上に光触媒を結合剤で固定したものをを用いてもよい。アニオン基を有するポリマーの希釈溶剤としては、こ



れを溶解できる溶媒であれば特に制限はなく、例えばメタノール、エタノール、プロパノールなどが挙げられる。

5 アニオン基を有するポリマーとしては、ナフィオン（デュポン社商品名）などのポリ（フッ素置換スルホン酸）、フレミオン（旭硝子
く株＞商品名）などのポリ（含フッ素カルボン酸）、ポリスチレンス
ルフォン酸、ポリビニールスルフォン酸等があげられるが、光触媒
の分解に対して強い抵抗力があるため、ナフィオンが好ましい。

10 ポリマーは、線状のものが好ましく、水に不溶性で有機溶剤に可溶性であることが必要であり、分子量は500,000～1,000,000程度が好ましい。

アニオン基を有するポリマーの使用量は、光触媒粉末1gに対して、5重量%溶液の0.05～5mlの割合が好ましく、0.1～0.4mlがさらに好ましい。また、固定化光触媒に対しては、表面積20cm²当り、5重量%溶液の0.1～1mlが好ましく、0.1～0.3mlがさらに
15 好ましい。混合および塗布は均一になるように行い、その後、室温で乾燥する。このようにして部分的な被覆を形成することができる。

本発明においては、アニオン基を有するポリマーで光触媒の表面が部分的に被覆される。ここで部分的被覆とは、光触媒の触媒能を
20 阻害することがないように少なくとも光触媒表面の一部分が露出するように、かつ、光触媒表面に存在するポリマーのアニオン基により、当該触媒周辺の正イオンを有する有機物を静電的に十分引き付けるように、光触媒表面が前記ポリマーで被覆されていることを意味する。本発明において、光触媒の表面を部分的に被覆するための
25 アニオン基を有するポリマーの使用量は、分解する有機物の濃度、光触媒の種類などにより異なるが、使用場面に応じて前記範囲内で適宜設定しうる。

本発明の光触媒は、正イオンを有する有害物質に効果的である。



例えばアミン化合物やイミン、ピリジン化合物およびそれらの塩等にとくに有効である。

本発明の光触媒を用いて、水中に含まれるこれらの化合物を高い効率で分解することができる。分解処理は、処理対象の排水を光触媒と接触させて、紫外光を照射することにより行うことができる。

本発明の光触媒の適用対象は、水中の有害物質のみならず、気体状のアミン類等の有害気体をもその対象とするものである。

照射光源としては、好ましくは 380 nm より短波長の光を含む光源を用い、このようなものとして例えば、低圧又は高圧水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、ブラックライト、太陽光などがあげられる。

本発明の光触媒が何故効率よく正イオンを有する有機物を分解することができるのか、その機構は正確には解っていないが、光触媒の表面上にあるポリマーのアニオン基が、正イオンを有する有機物を光触媒に引きつけ、至近距離で光触媒が放つ水酸基ラジカルが、効率よく正イオンを有する有機物を攻撃できるためであると考えられる。

本発明の実施の形態をまとめると以下のとおりである。

(1) アニオン基を有するポリマーで、光触媒の表面を部分的に被覆した高機能性光触媒。

(2) ポリマーが線状ポリマーである上記1記載の高機能性光触媒。

(3) 光触媒が粒径 $0.04 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ の微粉末である上記1又は上記2に記載された高機能性光触媒。

(4) アニオン基を有するポリマーがポリ(フッ素置換スルホン



酸)(例えばナフィオン)である上記1ないし上記3のいずれかひとつに記載された高機能性光触媒。

(5) 光触媒が球状である上記1～上記4のいずれか1項に記載された高機能性光触媒。

5 (6) 光触媒が固定化されている上記1ないし上記5のいずれかひとつに記載された高機能性光触媒。

(7) アニオン基を有する線状ポリマーを溶剤に溶解した溶液に、球状光触媒を添加し、攪拌した後、乾燥させる高機能性光触媒の製造方法。

10 (8) フィルム等の基材上に、例えば接着剤で、光触媒を固定し、アニオン基を有するポリマーを溶解した溶液を塗布し、乾燥させる高機能性光触媒の製造方法。

本発明の光触媒は、効率良く正電荷をもつ有機物を分解することが確認された。また、光触媒自身の効率は、長時間に亘って低下す
15 ることがないことも確認された。

実施例

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

20 実施例 1

5 重量%の市販ナフィオン溶液の 0.2 ml にメタノールを 1 ml 加え、これを 2 g の二酸化チタン粉末(平均粒径 $0.15 \mu\text{m}$)と混合した後、室温で一昼夜乾燥した。このナフィオンを被覆した二酸化チタンの 2 g を、除草剤パラコート(濃度 $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ (26 ppm))
25 溶液の 500 ml 中に懸濁させた。この懸濁液を液の中央に設置した



6 Wのブラックライトで照射した。最初、光照射なしに、120 分間懸濁液を攪拌することにより、初期濃度の 10%が減少した。この後、光照射を開始して、20 分後に 75%が分解し、90 分で 100%が分解した。比較のために行った、ナフィオンを被覆しない二酸化チタンでは 20 分で 25%、60 分で 55%が分解したのみであった。

実施例 2

二酸化チタン 2 g に対して、ナフィオン溶液が 2 ml である他は、実施例 1 と同様の実験を行った。最初に、光照射を行わずに、120 分間攪拌することにより、初期濃度の 50%が減少した。これは吸着によるとと思われる。この後、5 分間の照射で、3 %のみが検出された。

実施例 3

バラコート代わりに、 $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ のエチルアミン (6.9 ppm) について、実施例 1 と同様の実験を行った。5 分間の照射で 55%が分解し、10 分間で 80%が分解した。ナフィオンを被覆しない二酸化チタンでは、5 分間では分解はほとんど起らず、10 分間で 20%が分解したのみであった。

実施例 4

45×45 mm のガラス板上にゾルゲル法で調製した二酸化チタン薄膜に、5 重量%の市販ナフィオン溶液の 0.2 ml を 0.5 ml のメチルアルコールで希釈して、均一に塗布した後に、室温で 24 時間乾燥した。この乾板を 50 (横) × 50 (縦) × 10 (厚さ) mm のバイレックスガラス製のセルに入れ、 $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ のバラコート溶液 1.5 ml を加えて、500 W の高圧水銀灯で照射した。最初、光照射無しの 90 分間の攪拌で、10%が減少した。次で、光照射を行い、60 分間で



初期濃度の 75% が減少した。

実施例 5

被覆ナフィオン膜の安定性を調べるために、パラコート代わりに脱イオン水を用いて、実施例 1 と同様の実験を行った。光照射なしの 27 時間で、 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ の硫酸イオンと 3 ppm の T O C が検出され、これは 51 時間まで、ほぼ変化がなかった。硫酸イオンは二酸化チタンより、また T O C はナフィオン中の不純物より生じたものと思われる。この後、19 日まで連続して光照射を行い、適当な時間間隔でサンプリングを行った。硫酸イオンは変化なく、T O C はやや減少した。この結果は、この時間内ではナフィオンが安定であることを示している。

実施例 6

繰り返し用いた時の本光触媒の再現性を確認するために、実施例 1 の実験が終了後に、光触媒を回収して、新しいパラコート溶液を加え、同様の条件で光照射を行った。これを 5 回繰り返し、各回で分解効率を測定した結果、光触媒の効率の劣化は見られなかった。

産業上の利用可能性

本発明の光触媒は、効率良く正電荷をもつ有機物を分解する光触媒として好適なものである。

本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。



請 求 の 範 囲

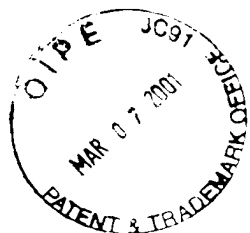
1. アニオン基を有するポリマーで、光触媒の表面を部分的に被覆した高機能性光触媒。
- 5 2. ポリマーが線状ポリマーである請求項1記載の高機能性光触媒。
3. 光触媒が粒径 $0.04\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ の微粉末である請求項1又は請求項2に記載された高機能性光触媒。
4. アニオン基を有するポリマーがポリ(フッ素置換スルホン酸)
- 10 (例えばナフィオン)である請求項1ないし請求項3のいずれかひとつに記載された高機能性光触媒。
5. 光触媒が球状である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載された高機能性光触媒。
6. 光触媒が基板上に固定化されている請求項1ないし請求項5
- 15 のいずれかひとつに記載された高機能性光触媒。
7. アニオン基を有する線状ポリマーを溶剤に溶解した溶液に、球状光触媒を添加し、攪拌した後、乾燥させる高機能性光触媒の製造方法。
8. フィルム等の基材上に光触媒を固定し、アニオン基を有する
- 20 ポリマーを溶解した溶液を塗布し、乾燥させる高機能性光触媒の製造方法。



要 約 書

アニオン基を有するポリマーで、球状光触媒の表面を部分的に被覆した高機能性光触媒が開示されている。この光触媒は、有害物質の

5 分解効率が高く、長時間使用できる高機能な光触媒である。



PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum)

P30053PCT

Box No. I TITLE OF INVENTION	
PRODUCTION OF HIGH-FUNCTION PHOTOCATALYST	
Box No. II APPLICANT	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)	
Japan as Represented by Secretary of Agency of Industrial Science and Technology	
3-1, Kasumigaseki 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8921 Japan	
State (i.e. country) of nationality:	JAPAN
State (i.e. country) of residence:	JAPAN
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input checked="" type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)	
TANAKA Keiichi c/o National Institute of Materials and Chemical Research, Agency of Industrial Science and Technology 1, Higashi 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8565 Japan	
State (i.e. country) of nationality:	JAPAN
State (i.e. country) of residence:	JAPAN
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
<input checked="" type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: <input checked="" type="checkbox"/> agent <input type="checkbox"/> common representative	
Name and address: (Family name followed by given name, for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	
7643 Patent attorney IIDA Toshizo	
ISHII Bldg. 3F, 1-10, Shimbashi 3-chome, Minato-ku, Tokyo 105-0004 JAPAN	
Telephone No.	03-3591-7387
Facsimile No.	03-3591-7388
Teleprinter No.	J28179INVENT
<input type="checkbox"/> Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	



Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANTS AND/OR (FURTHER) INVENTORS

If none of the following sub-boxes is used, this sheet is not to be included in the request.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

VOHRA, Muhammad Sharig
c/o National Institute of Materials
and Chemical Research, Agency of Industrial
Science and Technology
1, Higashi 1-chome, Tsukuba-shi,
Ibaraki 305-8565 Japan

This person is:

- ☐ applicant only
☒ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality:

PAKISTAN

State (i.e. country) of residence:

JAPAN

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality:

State (i.e. country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality:

State (i.e. country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (i.e. country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (i.e. country) of nationality:

State (i.e. country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.



Box No.V DESIGNATION OF STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☐ AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP European Patent: ~~AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NE Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT~~
- ☐ OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albania | <input type="checkbox"/> LT Lithuania |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input type="checkbox"/> AT Austria | <input type="checkbox"/> LV Latvia |
| <input type="checkbox"/> AU Australia | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan | <input type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria | <input type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> MX Mexico |
| <input type="checkbox"/> CA Canada | <input type="checkbox"/> NO Norway |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand |
| <input type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> PL Poland |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic | <input type="checkbox"/> RO Romania |
| <input type="checkbox"/> DE Germany | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> ES Spain | <input type="checkbox"/> SG Singapore |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input type="checkbox"/> SI Slovenia |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input type="checkbox"/> SK Slovakia |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> GW Guinea-Bissau | <input type="checkbox"/> TR Turkey |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America |
| <input type="checkbox"/> JP Japan | |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input type="checkbox"/> KR Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input type="checkbox"/> LR Liberia | |
| <input type="checkbox"/> LS Lesotho | |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

- ☐
- ☐
- ☐

In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except the designation(s) of

The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)



Box No. VI PRIORITY CLAIM Further priority claims are indicated in the Supplemental Box ☐

The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:

Country (in which, or for which, the application was filed)	Filing Date (day/month/year)	Application No.	Office of filing (only for regional or international application)
item (1) JAPAN	13.12.99	Patent Application No. 11-353257	
item (2)			
item (3)			

Mark the following check-box if the certified copy of the earlier application is to be issued by the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office (a fee may be required):

☐ The receiving Office is hereby requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s): _____

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) (If two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used): ISA / JP

Earlier search Fill in where a search (international, international-type or other) by the International Searching Authority has already been carried out or requested and the Authority is now requested to base the international search, to the extent possible, on the results of that earlier search. Identify such search or request either by reference to the relevant application (or the translation thereof) or by reference to the search request:

Country (or regional Office): _____ Date (day/month/year): _____ Number: _____

Box No. VIII CHECK LIST

This international application contains the following number of sheets:

- 1. request : 4 sheets
- 2. description : 7 sheets
- 3. claims : 1 sheets
- 4. abstract : 1 sheets
- 5. drawings : _____ sheets

Total : 13 sheets

This international application is accompanied by the item(s) marked below:

- 1. ☐ separate signed power of attorney
- 2. ☐ copy of general power of attorney
- 3. ☐ statement explaining lack of signature
- 4. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): _____
- 5. ☒ fee calculation sheet
- 6. ☐ separate indications concerning deposited microorganisms
- 7. ☐ nucleotide and/or amino acid sequence listing (diskette)
- 8. ☐ other (specify): _____

Figure No. _____ of the drawings (if any) should accompany the abstract when it is published.

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

IIDA Toshizo

For receiving Office use only

1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority specified by the applicant: ISA / JP	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

